

Nouvelles compositions herbicides.

Société dite : MAY AND BAKER LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 27 octobre 1966, à 15^h 44^m, à Paris.

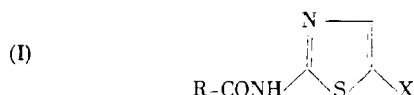
Délivré par arrêté du 18 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 43 du 27 octobre 1967.)

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 1^{er} novembre 1965, sous le n° 46.150/1965, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a trait à de nouvelles compositions herbicides à base de dérivés du thiazole.

Il a été trouvé que possédaient d'intéressantes propriétés herbicides les dérivés du thiazole de formule générale :



dans laquelle R représente un radical cyclopropyle ou cyclopropyle substitué par 1 à 3 substituants atome de chlore ou radical méthyle, ou un radical méthoxy ou méthylthio,

et X représente un atome de chlore, brome ou iode.

Dans la pratique on utilise de préférence ces dérivés sous forme de compositions herbicides dans lesquelles le produit de formule I se trouve associé à des diluants ou supports compatibles utilisables dans de telles compositions.

Les composés de formule I possèdent en préémergence et post-émergence une activité intéressante contre les dicotylédones et les monocotylédones nuisibles.

L'utilisation en préémergence désigne l'application du produit au sol lorsque les mauvaises herbes sont présentes sous forme de graines ou de jeunes plants mais avant leur émergence à la surface du sol.

L'utilisation en post-émergence désigne l'application du produit sur les aériens ou les parties exposées des plantes nuisibles émergées du sol, ou sur le sol où elles croissent.

Les dérivés du thiazole et leurs sels précités peuvent être utilisés pour contrôler la croissance de mauvaises herbes telles que *Chenopodium sp.*, y compris *Chenopodium album* et *Chenopodium polyspermum*, *Polygonum sp.*, y compris *Polygonum lapathifolium*, *Polygonum aviculare* et *Polygonum convolvulus*, *Rhaphanus raphanistrum*, *Sinapis arvensis*,

Matricaria inodora, *Stellaria media*, *Atriplex patula*, *Anthemis arvensis*, *Galeopsis tetrahit*, *Melandrium album*, *Thlaspi arvense*, *Sonchus oleraceus*, *Amaranthus hybridus*, *Barbarea vulgaris*, *Amsinckia intermedia*, *Fagopyrum tartaricum*, *Portulaca oleracea*, *Xanthium spinosum*, *Alopecurus pratensis*, *Avena fatua*, *Poa annua*, *Festuca pratensis*, *Holcus lanatus*, *Eleusine africana*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria viridis*, *Bromus mollis*, *Echinochloa crusgalli*, *Lolium perenne* par application en préémergence ou post-émergence.

La quantité à utiliser varie naturellement selon les espèces à combattre, les compositions utilisées, le mode et le moment de l'application et, si l'on doit contrôler ces mauvaises herbes dans des terrains cultivés, selon la nature de ces cultures. En général, compte tenu de ces facteurs des doses de 1 à 4,5 kg/ha donnent de bons résultats, spécialement pour les produits préférés. Il est bien évident toutefois que des doses d'application inférieures ou supérieures peuvent être utilisées, selon le problème particulier qui pourra être rencontré.

Lorsque l'on utilise les dérivés du thiazole précités pour le contrôle des mauvaises herbes en pré- ou post-émergence, dans des zones de cultures, il y a lieu normalement de faire l'application avant que l'on ait fait les plantations ou les semis.

Lorsqu'il s'agit de plantes dont les graines sont semées profondément ou qui restent dormantes pendant une période suffisamment longue pour permettre le développement des mauvaises herbes poussant plus vite, ou lorsque ces deux conditions sont réunies simultanément, l'application est normalement faite avant l'émergence des cultures.

Les cultures particulièrement indiquées pour de tels traitements sont celles qui correspondent à des graines assez volumineuses ou à des tubercules tels que maïs, pois, haricots nains, pommes de terre. De plus certaines cultures telles que pommes de terre et céréales par exemple blé, riz, sont assez

tolérantes aux dérivés de formule I lorsqu'on les applique après l'émergence des plantes. On peut donc, sur ces cultures les utiliser au stade de la croissance.

On peut utiliser les dérivés du thiazole précités, normalement en association avec des diluants ou supports compatibles, pour contrôler les végétations indésirables dans les vergers et plantations par applications directionnelles ou par application pendant la période végétative dormante des plantations.

On peut également les utiliser pour le contrôle des végétations indésirables dans les prairies et zones non cultivées.

Dans ce dernier cas, où un effet desherbant total est souvent désiré, on applique normalement le produit à des doses supérieures à celles utilisées dans les zones cultivées. Le dosage précis dépend de la nature de la végétation traitée et de l'effet recherché.

Les dérivés du thiazole de formule I peuvent être utilisés comme dessiccants ou défoliants pour les plantes telles que pommes de terre, houblon, coton, légumineuses à grains. Dans ce cas le taux d'application est normalement supérieur à celui utilisé pour le contrôle des mauvaises herbes.

Lorsqu'on les utilise pour contrôler une végétation indésirable, comme dessiccants ou comme défoliants on peut employer les dérivés du thiazole précités et leurs sels en association avec d'autres produits à activité herbicide.

Rentrent dans le cadre de l'invention les compositions herbicides contenant un ou plusieurs dérivés de formule I ou leurs sels en association avec, ou de préférence dispersés de façon homogène dans, un ou plusieurs diluants ou supports compatibles acceptables dans les compositions herbicides.

Par « compatibles acceptables dans les compositions herbicides » on entend des produits qui sont habituellement reconnus pour être utilisables dans des compositions herbicides et qui sont compatibles avec les produits de formule I ou leurs sels.

Le terme « dispersé de façon homogène » désigne également les compositions dans lesquelles les dérivés du thiazole de formule I ou leurs sels sont dissous dans d'autres composants.

Le terme « compositions herbicides » est utilisé dans un sens large et comprend, non seulement les compositions herbicides prêtes à l'usage mais aussi les concentrés qui doivent être dilués avant emploi.

De préférence les compositions contiennent de 0.05 à 90 % en poids de dérivé du thiazole ou leurs sels.

Les compositions herbicides peuvent contenir à la fois un ou des diluants ou supports, mais aussi des agents tensio-actifs, produits mouillants, dispersants ou émulsionnants.

Ces agents tensio-actifs peuvent être du type ionique ou non ionique, par exemple des sulforicinoléates, des dérivés ammonium quaternaires, des pro-

duits à base de condensats d'oxyde d'éthylène, tels que condensats d'oxyde d'éthylène avec les nonyl ou octylphénols, ou encore des esters d'acides gras, des anhydrosorbitols solubilisés par éthérification, des groupes hydroxyle libres par l'oxyde d'éthylène, des sels alcalins ou alcalino terreux, des esters sulfuriques ou sulfoniques tels que di-nonyl et di-octyl sulfosuccinates de sodium; des sels alcalins et alcalino-terreux, des dérivés sulfoniques à haut poids moléculaire tels que lignosulfonates de sodium ou de calcium.

Comme exemple de diluants ou supports solides on peut citer le silicate d'aluminium, le talc, la magnésie calcinée, la poudre de liège, le noir absorbant, les argiles telles que kaolin ou bentonite.

Les compositions solides, de préférence sous forme de poudres, granulés, poudres mouillables peuvent être préparées de préférence en broyant les dérivés du thiazole de formule I, ou leurs sels, avec les diluants solides, ou encore en imprégnant ces diluants ou support solides avec des solutions des dérivés du thiazole dans des solvants volatils, puis en évaporant le solvant et, si nécessaire, en broyant les produits obtenus pour les réduire en poudre.

Les granulés peuvent être préparés en faisant absorber les dérivés du thiazole dissous dans des solvants volatils par les diluants ou supports sous forme granulée et en évaporant les solvants, ou encore en granulant les poudres obtenues comme précédemment.

Les compositions solides, spécialement les poudres mouillables, peuvent contenir des produits mouillants ou dispersants tels que ceux mentionnés plus haut, qui, s'ils sont solides, peuvent eux-mêmes servir de diluants ou supports.

Les compositions liquides selon l'invention peuvent être mises sous forme de solutions, suspensions ou émulsions, aqueuses organiques ou hydro-organiques auxquelles on peut incorporer des agents tensio-actifs tels que mouillants, dispersants ou émulsionnants. Comme diluants à incorporer dans les compositions liquides on peut citer l'eau, l'acétophénone, la cyclohexanone, l'isophorone, le toluène, le xylène, les huiles minérales, animales et végétales ainsi que leurs mélanges.

Les agents tensio-actifs qui peuvent être incorporés aux compositions liquides peuvent être du type ionique ou non ionique, tels que ceux cités plus haut, et peuvent eux-mêmes, s'ils sont liquides, servir de diluants ou supports.

Si désiré, les émulsions des dérivés du thiazole précités peuvent être sous la forme de concentrés auto-émulsionnables contenant les substances actives dissoutes dans un agent émulsionnant ou dans des solvants contenant des agents émulsionnants compatibles avec les substances actives, une simple addition d'eau à de tels concentrés donne les compositions prêtes à l'emploi.

TABLEAU I

Dose active minimum (kg/ha)

Espec	Composé de formule I						Produits de comparaison	
	A	B	C	D	E	F	G	H
Dicotylédones :								
<i>Polygonum lapathifolium</i>	1,07	1,58	2,25	—	—	—	—	—
<i>Sinapis arvensis</i>	0,565	0,565	0,565	—	—	—	9	—
<i>Matricaria inodora</i> ..	0,565	0,565	0,675	0,565-1,12	2,25	9	9	*
<i>Stellaria média</i>	0,565	0,565	0,565	—	—	—	—	—
<i>Raphanus sp.</i>	—	—	—	4,5-9	9	*	—	*
Monocotylédones :								
<i>Avena fatua</i>	2,25	1,01	2,55	4,5-9	*	*	*	*
<i>Alopecurus pratensis</i> .	0,565	0,565	0,845	1,125	2,25	2,25-4,5	> 9	*
<i>Festuca pratensis</i>	0,565	0,565	1,58	—	—	—	—	—
<i>Holcus lanatus</i>	0,565	0,565	1,240	—	—	—	—	—
<i>Lolium perenne</i>	0,675	0,565	1,45	—	—	—	—	—
<i>Poa annua</i>	0,565	0,565	1,125	—	—	—	—	—
Taux d'application (kg/ha)	0,5-9	0,5-9	0,5-9	0,140-9	0,140-9	0,140-9	0,140-9	0,140-9
Formulation	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)
(1) = Suspension aqueuse. (2) = Solution dans l'acétone. ~ = Léger effet herbicide au plus haut dosage appliqué. * = Aucun effet herbicide au plus haut dosage appliqué.								

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent également contenir, si désiré, des adjuvants conventionnels tels qu'adhésifs, colorants, inhibiteurs de corrosion. Ces adjuvants peuvent eux-mêmes servir de supports ou de diluants.

Les compositions herbicides selon l'invention peuvent comprendre les dérivés du thiazole de formule I et leurs sels en association avec, et de pré-

férence dispersés d'une façon homogène dans, un ou plusieurs autres composés à activité herbicide et, si désiré, avec un ou plusieurs diluants ou supports compatibles acceptables dans les herbicides, des agents tensio-actifs et des adjuvants usuels tels que ceux décrits ci-dessus.

Comme exemple d'autres produits à activité herbicide que l'on peut ajouter, ou utiliser en con-

nexion avec les compositions herbicides selon la présente invention on peut inclure les dérivés oxyalcanoïques tels que acide 7 (chloro-4 yl-2 phénoxy) butyrique, acide 7 (dichloro-2,4 oxybutyrique), acide chloro-4 méthyl-2 phénoxyacétique, acide dichloro-2,4 phénoxyacétique, acide α (chloro-4 méthyl-2 phénoxy) propionique, acide α (dichloro-2,4 phénoxy) propionique, des dérivés de l'acide benzoïque tels que l'acide trichloro-2,4,6 benzoïque, acide méthoxy-2 dichloro-3,6 benzoïque, acide amino-3 dichloro-2,5 benzoïque, acides aliphatiques halogénés tels que l'acide trichloroacétique et l'acide α,α -dichloropropionique; des carbamates tels que N(chloro-3 phényl) carbamate d'isopropyle, N-phénylcarbamate d'isopropyle, N-(chloro-3 phényl)carbamate de chloro-3 butyn-2 yle; des amides telles que la dichloro-3,4 propionanilide; des dérivés de l'urée tels que N-(chloro-4 phényl) N,N-diméthylurée, N,N-diméthyl-N' phénylurée; des diazines telles que bromo-5 isopropyl-3 méthyl-6 uracile; des triazines telles que chloro-2 bis éthylamino-4,4 triazine-1,3,5; des phénols substitués tels que méthyl-2 dinitro-4,6 phénol; des dérivés ammonium quaternaires tels que les sels de l'éthylène-1,1'-bipyridylium-2,2' et de diméthyl-1,1' dipyridylium-4,4'; des dérivés du benzonitrile tels que dichloro-2,6 benzonitrile, diiodo-3,5 et dibromo-3,5 hydroxy-4 benzonitrile et leurs esters; des dérivés du triazole tels que l'amino-3 triazole-1,2,4, des benzènesulfonylcarbamates tels que l'amino-4 benzène sulfonylcarbamate de méthyle.

Les composés selon l'invention préférés sont les dérivés du thiazole de formule I dans laquelle R représente un radical cyclopropyle non substitué ou un radical cyclopropyle substitué en position 1, de préférence par un radical méthyle ou méthoxy.

De particulière importance sont les composés dans lesquels R représente un radical cyclopropyle ou méthyl-1 cyclopropyle et tout spécialement chloro-5 cyclopropylamido-2 thiazole; bromo-5 cyclopropylamido-2 thiazole; iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole.

Les composés mentionnés ainsi que les compositions herbicides qui les contiennent correspondent à des mises en œuvre préférentielles de l'invention.

Les propriétés herbicides intéressantes et imprévisibles des composés selon l'invention peuvent être illustrées par les résultats mentionnés aux tableaux I et II suivants. A titre de comparaison on a mentionné dans ces tableaux les résultats obtenus avec deux composés de formule voisine :

Le cyclopropylamido-2 thiazole et

Le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole.

Ces résultats sont donnés uniquement à titre de comparaison et ne constituent en aucune manière la base de la présente invention.

Les composés cités dans les tableaux I et II sont identifiés comme suit :

Le composé A est le chloro-5 cyclopropylamido-2 thiazole;

Le composé B est l'iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole;

Le composé C est le bromo-5 cyclopropylamido-2 thiazole;

Le composé D est le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 iodo-5 thiazole;

Le composé E est le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 chloro-5 thiazole;

Le composé F est le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 bromo-5 thiazole.

Les composés pris comme terme de comparaison sont identifiés comme suit :

Le composé G est le cyclopropylamido-2 thiazole;

Le composé H est le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole.

A. *Essais en pré-émergence.* — On dissout le composé à essayer dans de l'acétone, ou on le met en suspension finement divisé dans l'eau. On applique ces solutions ou suspensions à des zones contenant les graines d'un type déterminé de mauvaises herbes à des taux allant de 0.140 ou 0.500 à 9 kg/ha. On détermine la dose minimum produisant l'inhibition complète de la croissance des plants (dose active minimum), l'examen des zones étant fait de 18 à 26 jours après le traitement.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I :

(Voir tableau I, page précédente)

B. *Essais en post-émergence.* — On applique le composé à essayer en solution dans l'acétone à des zones contenant les semis de mauvaises herbes d'un type déterminé à des doses allant de 0.140 à 9 kg/ha. On détermine la dose minimum nécessaire pour tuer complètement les plants (dose active minimum), l'examen des zones étant fait de 18 à 20 jours après le traitement.

Les résultats sont donnés dans le tableau II :

(Voir tableau II, page suivante)

L'exemple suivant illustre une composition selon l'invention :

Exemple 1. — Poudre mouillable :

Iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole, 25 g;

Condensat oxyde d'éthylène/octyl phénol (commercialisé sous la marque Texofor F 60), 10 g;

Silicate d'alumine en poudre fine (commercialisé sous la marque Celite X 2), 65 g.

On dissout le dérivé thiazole dans environ 1 litre d'acétone, on ajoute cette solution sur un mélange des autres produits dans un mélangeur à ruban et on broie le tout résultant à la finesse désirée.

Pour l'utilisation on met cette poudre en

TABLEAU II

Dose active minimum (kg/ha)

Espèce	Composé de formule I						Produits de comparaison	
	A	B	C	D	E	F	G	H
Dicotylédones :								
<i>Chenopodium album</i> .	0,560-1,125	0,140	0,140	0,140	0,280	0,280	> 9	9
<i>Polygonum lapathifolium</i>	0,140	0,140	0,280	0,280	1,125-2,250	1,125-2,250	*	9
<i>Sinapis arvensis</i>	0,280	0,140	0,140-0,280	0,140-0,280	1,125	0,280-0,560	*	-
<i>Matricaria inodora</i> . .		2,250-4,5	0,560-1,125	> 9	4,5	4,5-9,0	*	*
<i>Stellaria média</i>	4,5-9	0,140-0,280	0,560	0,280	1,125-2,250	1,125	*	9
<i>Raphanus sp.</i>	-	-	-	0,280	-	-	-	9
Monocotylédones :								
<i>Avena fatua</i>	2,250-4,5	*	9	1,125-2,250	9	2,250	*	*
<i>Alopecurus pratensis</i> .	1,125-2,250	1,125	0,560-1,125	-	-	-	-	-
<i>Poa annua</i>	4,5-9	0,280-0,560	0,280-0,560	2,250	4,5-9	2,250-4,5	*	*
> = Léger effet herbicide au plus haut dosage appliqué. >> = Effet herbicide très léger au plus haut dosage appliqué. * = Pas d'effet herbicide au plus haut dosage appliqué.								

suspension dans l'eau et l'appliquer à des taux de 1,125 kg à 4.500 kg de dérivé thiazole dans 330 litres d'eau à l'hectare pour contrôler *Chenopodium sp.* y compris *Chenopodium album*, *Polygonum species* y compris *Polygonum lapathifolium*, *Polygonum aviculare* et *Polygonum convolvulus*, *Raphanus raphanistrum*, *Sinapis arvensis*, *Matricaria inodora*, *Stellaria media*, *Atriplex patula*, *Anthemis arvensis*, *Galeopsis tetrahit*, *Melandrium album*, *Thlaspi arvense*, *Sonchus oleraceus*, *Amaranthus hybridus*, *Barbarea vulgaris*, *Amsinckia intermedia*, *Fagopyrum tartaricum*, *Portulaca oleracea*, *Xanthium spinosum*, *Alopecurus pratensis*, *Avena fatua*, *Poa annua*, *Festuca pratensis*, *Holcus lanatus*, *Eleusine africana*, *Digitaria sanguinalis*, *Setaria viridis*, *Bromus mollis*, *Echinochloa crusgalli* et *Lolium perenne* par application en pré ou post-émergence.

On peut préparer de la même façon des poudres contenant d'autres dérivés de thiazole de formule I,

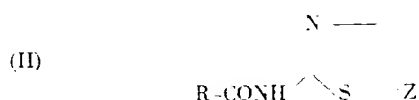
et spécialement les produits spécifiquement cités plus haut en opérant de la même façon mais en remplaçant l'iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole par la même quantité d'un dérivé thiazole de formule I et plus particulièrement le bromo-5 ou chloro-5 cyclopropylamido-2 thiazole.

Les dérivés du thiazole de formule I sont des composés nouveaux, on peut les préparer en appliquant à leur cas particulier les méthodes générales de préparation des acylamino-2 halogénés-5 thiazoles.

On trouve de telles méthodes décrites par exemple dans E. Pedley, *J. Chem. Soc.* 431 (1947), *Chem. Abst.* 41, 5510a pour l'acétamido-2 chloro-5 thiazole; G. Travagli, *Gaz. Chim. Ital.* 78, 592-9 (1948), *Chem. Abst.* 43, 2616 pour l'acétamido-2 iodo-5 thiazole; C. D. Hurd et H. L. Wehrmeister, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 4007 (1949) pour les acétamido-2 bromo-5 et iodo-5 thiazoles.

Les composés de formule I peuvent être préparés :

A. Par halogénéation d'un dérivé acylamino-2 thiazole de formule générale :



dans laquelle R est défini comme précédemment et Z représente un atome d'hydrogène ou un groupe -HgCl ou -HgO.COCH_3 .

Cette halogénéation peut se faire :

1° Lorsque Z représente un atome d'hydrogène :

La chloration peut être effectuée par le chlorure de sulfuryle dans un solvant organique inerte convenable tel que le sulfure de carbone, de préférence au reflux. On peut encore employer le chlore dans un milieu inerte convenable tel que l'eau, un solvant organique inerte, tel que le sulfure de carbone ou un hydrocarbure chloré par exemple chloroforme, tétrachlorure de carbone ou chlorure de méthylène, de préférence à la température ambiante.

La bromation peut être effectuée par le brome dans un solvant organique inerte convenable tel que sulfure de carbone ou hydrocarbure chloré, par exemple chloroforme, tétrachlorure de carbone ou chlorure de méthylène, de préférence à température ambiante ou au reflux.

L'iodation peut être faite par le mélange iodure-iodate de potassium ou sodium en milieu acide aqueux ou hydroorganique par exemple l'éthanol aqueux, de préférence avec chauffage doux ou par le monochlorure d'iode dans un milieu organique inerte convenable par exemple l'acide acétique ou un hydrocarbure chloré.

2° Lorsque Z représente le groupe -HgCl ou -HgO.COCH_3 :

La chloration par le chlore en milieu inerte tel que l'eau de préférence à température ambiante, la bromation par le brome et un bromure alcalin, par exemple bromure de sodium en milieu organique inerte tel que le méthanol, de préférence à température ambiante, l'iodation par l'iode et un iodure alcalin en milieu inerte tel que l'eau de préférence à température ambiante ou allant jusqu'aux environs de 100°.

Les composés de formule II dans laquelle Z représente un atome d'hydrogène, peuvent être préparés selon les méthodes connues pour la préparation des acylamino-2 thiazoles telles que celles décrites par E. Pedley (*loc. cit.*) pour l'acétamido-2 thiazole, ou par Ueda, Ueda et Toyoshima, Yakugaku Zasshi. (1959) 79 920, *Chem. Abst.* 53 21 888c pour la préparation du propionamidothiazole :

On fait réagir l'amino-2 thiazole avec un acide ou un de ses dérivés fonctionnels : anhydride, halogé-

nure, ester ou thioester que l'on peut représenter par la formule :

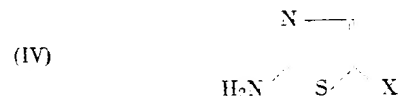


dans laquelle Y représente un atome d'hydrogène, un groupement hydroxy, alcoxy, alcoylthio ou un groupe RCOO , R étant défini comme précédemment.

La réaction peut être conduite en présence ou en absence d'un solvant organique inerte tel que benzène, toluène, xylène ou acétone, en présence ou en l'absence d'un accepteur d'acide tel qu'un carbonate, bicarbonate, hydroxyde d'un métal alcalin ou une base tertiaire telle que triéthylamine, pyridine, quinoléine.

Les composés de formule II dans lesquels Z représente un groupe -HgCl ou -HgO.COCH_3 peuvent être préparés à partir des composés correspondants de formule générale II dans lesquels Z représente un atome d'hydrogène par traitement avec le chlorure mercurique dans l'eau ou l'acétate mercurique dans l'eau suivi par un traitement avec un chlorure alcalin par exemple le chlorure de sodium (on obtient alors le composé dans lequel Z représente -HgCl) ou par l'acétate mercurique dans l'acide acétique, si nécessaire avec chauffage jusqu'à une température d'environ 100°.

B. Par acylation d'un amino-2 halogéno-5 thiazole de formule générale :



dans laquelle X est défini comme ci-dessus en le faisant réagir avec un composé de formule générale III la réaction étant effectuée de la manière décrite pour la préparation des composés de formule II.

Les amino-2 halogéno-5 thiazoles de formule générale IV peuvent eux-mêmes être préparés à partir des acétamido-2 halogéno-5 thiazoles par hydrolyse par un acide en solution aqueuse diluée, par exemple de la façon décrite par E. Pedley *loc. cit.* pour la préparation de l'amino-2 chloro-5 thiazole à partir de l'acétamido-2 chloro-5 thiazole.

Les exemples suivants illustrent la préparation des composés de la présente invention :

Exemple 2. — On ajoute goutte à goutte en 40 minutes 4.18 g de chlorure de cyclopropylcarbonyle (préparé selon Cloke et *al.* *J. Am. Chem. Soc.* 1931 (53) 2791) à une solution agitée de 5.38 g d'amino-2 chloro-5 thiazole (préparée selon E. Pedley, *loc. cit.*) dans 4 ml de pyridine et 100 ml d'acétone anhydre en maintenant la température à +5° au moyen d'un bain de glace.

Lorsque l'addition est complète on chauffe au reflux pendant 1 heure, refroidit, puis élimine l'acé-

tone sous pression réduite à une température ne dépassant pas 40°.

On triture le résidu obtenu avec 200 ml d'eau, on filtre, lave avec 500 ml d'eau puis recrystallise le produit obtenu deux fois dans un mélange de 50 ml d'eau et 150 ml d'éthanol. On obtient 5,73 g de chloro-5 cyclopropylamido-2 thiazole, aiguilles blanches fondant à 208-210°.

Exemple 3. — On dissout 10,8 g de cyclopropylamido-2 thiazole dans la quantité minimum d'eau bouillante (900 ml) et on ajoute en une seule fois 19,0 g d'acétate mercurique à la solution chaude. On chauffe au bain de vapeur pendant 30 minutes en agitant. On ajoute alors 200 ml de solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, on refroidit et filtre. On lave le produit recueilli successivement avec 500 ml d'eau, 500 ml de méthanol et 500 ml d'acétone. On sèche et on obtient 23,82 g de chloromercuri-5 cyclopropylamido-2 thiazole fondant au-dessus de 300°.

On met en suspension 23,83 g de chloromercuri-5 cyclopropylamido-2 thiazole en poudre dans 500 ml d'eau, contenant 13,2 g d'iode et 11,0 g d'iodure de potassium. On chauffe à 100° en agitant pendant 6 heures.

Après refroidissement on recueille le solide précipité, on le lave avec 30 ml d'une solution saturée de thiosulfate de sodium et on le recrystallise deux fois dans la quantité minimum de méthanol. On obtient 11,31 g d'iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole, aiguilles rosées fondant à 223-225°.

On obtient 4,16 g de cyclopropylamido-2 thiazole fondant à 163-166°, utilisé comme produit de départ dans la préparation ci-dessus en opérant comme décrit à l'exemple 2 pour la préparation du chloro-5 cyclopropylamido-2 thiazole mais en remplaçant l'amino-2 chloro-5 thiazole par 4,00 g d'amino-2 thiazole.

Exemple 4. — On ajoute 8 g de brome, goutte à goutte, en une demi-heure à une solution de 8,4 g de cyclopropylamido-2 thiazole dans 50 ml de chloroforme anhydre, en maintenant la température entre 5 et 10° grâce à un bain de glace. On maintient au reflux pendant 2 heures, laisse reposer une nuit et évapore le chloroforme au bain de vapeur.

On triture le solide avec 30 ml de solution aqueuse saturée de thiosulfate de sodium puis on le recrystallise deux fois dans la quantité minimum de méthanol. On obtient 7,52 g de bromo-5 cyclopropylamido-2 thiazole, aiguilles blanches fondant à 216-218°.

Exemple 5. — On fait passer du chlore pendant une heure environ dans une suspension agitée de 560 g d'iode dans 3 litres d'acide acétique glacial jusqu'à ce que le poids ait augmenté de 157 g. A ce moment la couleur de la solution est passée de brun à rouge foncé et la couleur violette de la vapeur surmontant le liquide a disparu. On verse alors

lentement la solution de monochlorure d'iode ainsi obtenue, en une heure trois quart dans une suspension agitée de 672 g de cyclopropylamido-2 thiazole dans 3 litres d'acide acétique glacial. La température monte pendant l'addition de 17° à 27°.

Lorsque l'addition est terminée on agite le mélange pendant encore quatre heures et demie et on laisse reposer à la température ambiante pendant deux jours. Il précipite une certaine quantité de solide.

On traite le mélange par 500 g d'acétate de sodium anhydre et on agite pendant 15 minutes. On ajoute alors une solution aqueuse de bisulfite de sodium à 20 % p/v jusqu'à ce qu'un essai à l'empois d'amidon soit négatif. On complète à 10 litres avec de l'eau, on agite 15 minutes et filtre. On obtient un précipité chamois que l'on lave à l'eau, met de nouveau en suspension dans l'eau, agite bien et filtre. On sèche à 60° et on obtient 900 g d'iodo-5 cyclopropylamido-2 thiazole fondant à 215-218°.

Exemple 6. — On agite une solution de 4,2 g d'iodure de potassium, 2,7 g d'iodate de potassium et 75 ml d'eau et on la maintient à 55-60° tandis que l'on ajoute en 15 minutes en solution de 5,5 g de (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole dans 10,8 g d'acide sulfurique concentré, 33 ml d'eau et 30 ml d'éthanol. Il précipite une huile insoluble que l'on redissout en ajoutant 30 ml d'éthanol en 40 minutes. On refroidit le mélange et on le traite par le métabisulfite de sodium jusqu'à ce que l'on ne décèle plus d'iode. On filtre le précipité et on évapore le filtrat. On réunit le résidu et le précipité et on les recrystallise dans un mélange de 25 ml d'éthanol et 20 ml d'eau. On recrystallise une seconde fois le produit purifié dans 60 ml d'éther de pétrole — fraction 100-120°. On obtient 3,5 g de (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 iodo-5 thiazole fondant à 120-121°.

Le (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole utilisé comme matière première a été préparé comme suit :

On met en solution 5 g d'amino-5 thiazole et 5 g de triéthylamine dans 20 ml d'acétone. On agite cette solution et on la refroidit par un bain de glace tandis que l'on ajoute 5,9 g de chlorure de méthyl-1, cyclopropyl-carbonyl [préparé selon Hughes et Roberts, *J. Chem. Soc.* (1960) 905]. Après addition complète on laisse reposer le mélange une nuit à température ambiante. On filtre pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine. On évapore sous pression réduite en gardant la température en dessous de 40°. On obtient un résidu solide blanc collant que l'on triture d'abord avec de l'acide acétique 2 N puis à l'eau. On obtient 7,4 g de (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole fondant à 97-99°.

Exemple 7. — On ajoute goutte à goutte une solution de 2,9 g de chlorure de méthyl-1 cyclopropyl-carbonyl dans 5 ml d'acétone à un mélange agité de 3,36 g d'amino-2 chloro-5 thiazole, 2,52 g de triéthylamine et 15 ml d'acétone. On laisse repo-

ser le mélange une nuit à température ambiante et on filtre pour éliminer le chlorhydrate de triéthylamine. On évapore le filtrat sous pression réduite en conservant la température en dessous de 40°. On triture le résidu avec de l'eau, sèche et recristallise dans 70 ml de n-hexane. On obtient 1.6 g de (méthyl-1 cyclopropylamino)-2 chloro-5 thiazole fondant à 120°.

Exemple 8. — On ajoute goutte à goutte une solution de 2.9 g de chlorure de méthyl-1 cyclopropylcarbonyl, dans 5 ml d'acétone, à une solution glacée et agitée de 4.9 g d' amino-2 bromo-5 thiazole [préparée selon English, Clarke, Clapp, Seeger et Ebel, *J. Am. Chem. Soc.* (1946) 68, 457] 2.52 g de triéthylamine et 20 ml d'acétone.

Après addition on laisse reposer le mélange une nuit à température ambiante et filtre. On évapore le filtrat sous pression réduite et on triture le résidu solide avec de l'eau. Par recristallisation dans 200 ml de n-hexane on obtient 3 g de (méthyl-1 cyclopropyl-amido)-2 bromo-5 thiazole fondant à 126-128°.

Exemple 9. — On ajoute goutte à goutte une solution de 5.9 g de brome dans 10 ml de chloroforme en 10 minutes à une solution agitée de 6.7 g de (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 thiazole dans 15 ml de chloroforme.

Après complète addition du brome on maintient le mélange au reflux pendant 30 minutes et on laisse refroidir.

Il précipite un solide que l'on filtre puis triture avec de l'eau. On obtient 9.7 g de (méthyl-1 cyclopropylamido)-2 bromo-5 thiazole fondant à 126-128° ne présentant pas d'abaissement du point de fusion par mélange avec un échantillon préparé selon l'exemple 8.

Exemple 10. — On dissout dans 45 ml d'eau, 2.32 g d'iodure de potassium et 1.46 g d'iodate de potassium et on y ajoute à 55°, goutte à goutte, une solution de 3.2 g de (méthoxy-1 cyclopropylamido)-2 thiazole, 20 ml d'éthanol, 3.2 ml d'acide sulfurique concentré et 18 ml d'eau. Pendant ce temps on ajoute encore 50 ml d'éthanol. Il se forme un précipité jaune solide que l'on filtre. On évapore le filtrat à sec et recristallise le résidu dans l'éthanol

aqueux. On réunit le produit recristallisé et le précipité jaune obtenu précédemment et on recristallise l'ensemble dans l'éthanol aqueux puis dans l'éthanol. On obtient 0.9 g de (méthoxy-1 cyclopropylamido)-2 iodo-5 thiazole fondant à 146-148°.

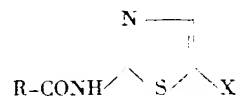
Le méthoxy-1 cyclopropylamido-2 thiazole utilisé comme matière première a été préparé comme suit :

On agite un mélange de méthylate de sodium (préparé à partir de 2.8 g de sodium) dans 80 ml de benzène sec avec 6.5 g de méthoxy-1 cyclopropylcarboxylate de méthyle (préparé selon le brevet américain n° 3.201.466) et 5.6 g d' amino-2 thiazole. On chauffe et agite le mélange pendant 9 heures tout en éliminant lentement l'azéotrope benzène-méthanol et en maintenant le volume constant grâce à l'addition de benzène sec. On obtient un précipité brun clair que l'on dissout dans 200 ml d'eau distillée et traite au charbon décolorant. On filtre et acidifie avec l'acide acétique dilué. On obtient un précipité de 5.5 g de (méthoxy-1 cyclopropylamido)-2 thiazole fondant à 155-158°.

RÉSUMÉ

La présente invention concerne :

1° A titre de produits industriels nouveaux les composés de formule :



dans laquelle R représente un radical cyclopropyle éventuellement substitué par 1 à 3 atomes de chlore ou groupes méthyle, ou par un groupe méthoxy ou méthylthio, et

X représente un atome de chlore, brome ou iode, et leurs procédés de préparation ;

2° Les compositions herbicides concentrées ou prêtes à l'emploi caractérisées en ce qu'elles contiennent à titre de produit actif au moins un produit selon 1°.

Société dite : MAY AND BAKER LIMITED

Par procuration :

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES
RHÔNE-POULENC



Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).